

Über die Konstitution des Farbstoffes des Klatschmohns (*Papaver rhoeas*)

Von

LEOPOLD SCHMID und RICHARD HUBER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Dezember 1930)

In seinen großangelegten Studien über die Anthozyane, die Farbstoffe vieler Beeren und Blüten, hat WILLSTÄTTER auch eine Mitteilung über die Mohnfarbstoffe gebracht. Diese Farbstoffe wurden als Derivate dreier Grundkörper des Pelargonidins, Zyanidins und des Delphinidins erkannt. In seiner Abhandlung weist WILLSTÄTTER darauf hin, daß die verschiedenen Arten und Varietäten des Mohns eine größere Mannigfaltigkeit hervorbringen als die meisten anderen Pflanzengattungen. Aus Vorversuchen, die dieser Forscher unternommen hat, ging hervor, daß außer rotem Anthozyan, das zyaninähnlich und doch von Zyanin verschieden ist, auch scharlachrote und orangerote Anthozyane vorkommen, die wahrscheinlich der Pelargonidinreihe angehören, sich aber von Pelargonin deutlich unterscheiden. Außer diesen wird noch ein im Zellsaft gelöster rein und intensiv gelber Blütenfarbstoff von Glukosidnatur erwähnt, der den Anthozyanen im wesentlichen analog ist.

In genannter Arbeit beschreibt WILLSTÄTTER ausführlich den Blütenfarbstoff einer Gartenform von *Papaver rhoeas* L. mit gefüllten purpurfarbigen Blüten (Ranunkelmohn fl. pl. „scharlach“), die aus Samen von Haage und Schmidt in Erfurt auf dem Versuchsfeld des Kaiser-Wilhelm-Instituts gezogen worden waren. Diese Sorte erwies sich in ihrem Anthozyan verschieden von dem aus der gemeinen Klatschrose isolierten. Bezüglich des Verhaltens des Farbstoffes der gemeinen Klatschrose gibt WILLSTÄTTER auf Grund seiner Versuche an, daß dieses abweicht von dem Verhalten des aus der Gartenform isolierten Farbstoffes (Verhalten gegen Eisenchlorid-, Soda- und ätzalkalische Lösungen).

In unserer Arbeit soll nun von dem Farbstoff des wilden Klatschmohns die Rede sein. Zur Untersuchung gelangte in der Umgebung von Wien gesammeltes Material. Für die Aufarbeitung

von Pflanzenfarbstoffen läßt sich kein allgemein gültiges Schema aufstellen. Abgesehen davon, daß die Farbstoffe je nach ihrer Gruppenzugehörigkeit eine verschiedene Methodik zu ihrer Reindarstellung erfordern, geht diese Erscheinung bei den Anthozyanen sogar so weit, daß verschiedene Farbstoffe, die sich von ein und demselben Grundkörper ableiten, ein ganz unterschiedliches Verhalten zeigen. Die Art der Isolierung ist natürlich sehr abhängig von der Beschaffenheit der Begleitstoffe. Wie mehrfach von WILLSTÄTTER bewiesen wurde, ist auch darauf zu achten, daß die Pflanzenfarbstoffe meist vergesellschaftet vorkommen, worauf man bei ihrer Reindarstellung Rücksicht nehmen muß. Auch davon macht der von uns untersuchte Mohnfarbstoff keine Ausnahme, denn bei ihm begegnen wir einem Gemisch zweier glukosidischer Komponenten. Es mußte zunächst durch Vorversuche entschieden werden, welcher Weg sich für die Aufarbeitung unseres Pflanzenmaterials als der gangbarste erweisen würde. Diese zeigten nun, daß der Mohnfarbstoff überaus leicht löslich ist. Dasselbe gilt auch für alle seine Salze. Da nun von WILLSTÄTTER das gleiche Verhalten an seinem Mohnfarbstoff beobachtet wurde und er die Gewinnung seines Mekozyanins als ein Beispiel für die Reindarstellung eines außerordentlich leicht löslichen Anthozyans sehr genau ausgearbeitet hat, so konnten wir daher die für das Mekozyanin gegebene Isolierungsvorschrift mit Erfolg auf unser Ausgangsmaterial übertragen.

Die Blüten wurden mit Eisessig extrahiert und der Farbstoff aus dem Extrakt mit chlorwasserstoffhaltigem Äther ausgefällt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte grundsätzlich auf folgende Weise:

1. Aufnehmen der Rohfällung mit Wasser und Versetzen mit absolutem Alkohol. Dadurch konnte eine Menge alkoholunlöslicher Verunreinigungen abgeschieden werden.
2. Fällung des obigen Filtrats mit Äther.
3. Auflösen in Alkohol, wodurch eine Trennung des leichtlöslichen Farbstoffes von dunkleren sowie von mineralischen Substanzen und hochmolekularen Begleitstoffen bewirkt wurde.
4. Behandeln des Farbstoffes mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Alkohols. Dabei zeigte der Farbstoff die Eigenheit, vorerst in Lösung zu gehen, um dann nach einiger Zeit als schwammartige Masse wieder auszufallen.

5. Lösen mit Wasser und fraktioniertes Ausfällen mit viel Eisessig.

Die genaue Beschreibung der Aufarbeitung soll im Versuchs- teil gegeben werden. An dieser Stelle sei nur darauf besonders hingewiesen, daß die Eisessigextraktion unbedingt nur an frischen Blüten mit Erfolg vorzunehmen ist. Extraktionsversuche an trockenen Blüten waren erfolglos. Auch darf man die frischen Blumenblätter nicht in Haufen beisammen liegen lassen, da sie sich rasch unter Erwärmung und Dunkelfärbung zersetzen. Die Eisessigextrakte waren tagelang haltbar.

Durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol war es also möglich, aus dem rohen Farbstoff eine leicht- und eine schwerlösliche Komponente abzutrennen. Diese beiden sind schon äußerlich als voneinander verschieden zu erkennen. Der in Alkohol leichtlösliche Farbstoff war rostrot gefärbt und gab mit Natronlauge eine Violettfärbung, mit Eisenchlorid überhaupt keine Farb- reaktion; der in Alkohol schwerlösliche Anteil dagegen ging bei Zugabe von Alkali mit blauer Farbe in Lösung. Die Reindarstellung des alkohollöslichen Glykosides erfolgte, wie oben erwähnt, durch Ausfällen der schwach salzsauren wässerigen Lösung mit viel Eisessig.

Beschreibung des alkohollöslichen Mohnfarbstoffes.

Seine wässerige Lösung gab, mit Natronlauge versetzt, eine rotviolette Färbung, während beim Behandeln mit Eisenchlorid überhaupt keine Reaktion eintrat. In angesäuertem Methylalkohol sowie in Wasser und Säuren beliebiger Konzentration löste sich das Glukosid sehr leicht auf; ebenso in Äthylalkohol. Wurde ihm aber von letzterem nur eine zur gänzlichen Lösung ungenügende Menge zugesetzt, so ging es wohl zum Teil in Lösung, schied sich aber nach einiger Zeit als lappenförmige Masse wieder aus. Behandelt man diese schwammige Masse nun mit trockenem Äther, so nahm sie ein kompakteres Aussehen an. Auch das Pikrat sowie alle seine anderen Salze waren leicht löslich und daher zur weiteren Reinigung des Farbstoffes nicht geeignet. Ließ man eine alkoholische Lösung des Farbstoffes über Nacht im Ätherexsikkator stehen, so fiel der Farbstoff fein kristallinisch aus und bedeckte die Wandungen des Gefäßes mit einer dunkelrot schimmernden Kristallkruste. Auch der aus 0.3%iger Salzsäure mit Eis-

essig gewonnene Farbstoff besaß eine ähnliche Farbe. Der Farbstoff zeigte je nach der Art der Ausfällung eine hell- bis dunkelrote Farbe. Zum Beispiel war der aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällte Farbstoff hellrot, der langsam im Ätherexsikkator durch Ätherdampf abgeschiedene dagegen dunkelrot gefärbt. Das aus der Eisessigmutterlauge mit Äther abgeschiedene Produkt fiel amorph aus seiner Lösung. Der exsikkatortrockene Farbstoff war nicht mehr feuchtigkeitsempfindlich, hingegen aber war bei der Filtration der Eisessigfällung darauf zu achten, daß nach Abfluß der Mutterlauge der anhaftende Eisessig mit absolutem Äther ausgewaschen wurde, da sonst ein Zerfließen der Substanz zu befürchten war. Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaßnahme konnte man sich aber so helfen, daß man die verschmierten Partien mit Eisessig, anrieb, wobei sie wieder in eine feste Form übergingen. Im Hochvakuum, über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet, verlor der Farbstoff 7·68% H₂O seines Gewichtes und war äußerst hygroskopisch. Die Analysen wurden mit einer durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser und Eisessig gewonnenen Substanz nach Hochvakuumtrocknung ausgeführt. Sie ergaben folgende Werte:

Ber. für C₂₇H₃₁O₁₆Cl: C 50·10, H 4·83, Cl 5·48%.

Gef.: C 50·73, H 4·53, Cl 4·40%.

Methoxyl-, Oxymethylengruppen und Stickstoff waren im Farbstoff nicht nachzuweisen. Bei der Auswertung der analytischen Daten war gerade bei diesem Mohnfarbstoff größte Vorsicht am Platze, da das Analysenmaterial als enorm hygroskopische Substanz Hochvakuumtrocknung erforderte. Nun ging aber bei der Trocknung dieses kristallwasserhaltigen Produktes im Hochvakuum gleichzeitig wenig Chlorwasserstoff verloren, so daß für Kohlenstoff zu hohe und für Halogen zu niedrige Werte gefunden wurden. Wir konnten daher aus unseren Analysenbefunden am Glukosid für dieses keine sichere Bruttoformel aufstellen. Das war aber für den weiteren Gang der Arbeit kein Hindernis, weil ja aus den späteren Analysen des zuckerfreien Farbstoffes sowie des abgespaltenen Zuckers die Formel des Glukosids rekonstruierbar war. Übrigens ließ auch die Analyse des Glukosides auf das Vorliegen eines Anthozyansalzes schließen.

Glukosidspaltung.

Diese wurde in Anlehnung an die Glukosidspaltung bei Anthozyanen durch kurzes, nur wenige Minuten dauerndes Auf-

kochen mit Salzsäure ausgeführt. Der Vorgang der Spaltung ist leicht zu erkennen, da das Aglukon nach Maßgabe seiner Bildung aus der Lösung ausfiel; war es doch in Salzsäure dieser Konzentration so schwer löslich, daß es sich nahezu quantitativ ausschied. Die in der Mutterlauge gelöst bleibenden Spuren konnte man daher ruhig vernachlässigen.

Außer dieser in der Hitze durchgeführten Glukosidspaltung wurde eine zweite in der Kälte vorgenommen. Der Farbstoff wurde in konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen gelassen und hierauf auf eine Konzentration von 12% verdünnt; hiebei fiel das Aglukon als Chlorhydrat aus.

Zuckernachweis.

Dieser erfolgte auf dreifache Weise:

1. Nach BERTRAND. Zu diesem Zwecke wurde mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, das Hydrolysat mit Lauge alkalisch gemacht und mit Fehlingscher Lösung in der Hitze versetzt. Das abgeschiedene Kupferoxydul aber wurde am folgenden Tag gravimetrisch bestimmt.

Der gefundene Wert ließ auf das Vorhandensein von zwei Zuckerresten im Molekül schließen.

2. Durch Vergärung. Wir hydrolysierten ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure und neutralisierten mit Bariumkarbonat. Hierauf wurde eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol entfernt und der verbleibende Zucker in Wasser gelöst. Diese Zuckerlösung wurde hierauf im Lohnsteinschen Apparat vergoren.

Auch dabei wies die bei der Gärung entstandene Kohlensäure deutlich auf die Existenz von zwei Zuckerresten hin.

3. Durch Osazonbildung. Die Hydrolysenflüssigkeit der salzsauren Glukosidspaltung wurde im Vakuum eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und mit einem Überschuß an Natriumazetat und Phenylhydrazin versetzt. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad schied sich das noch unreine Osazon ab, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und durch Waschen mit Azeton endlich ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 210° ergab. Ein Mischschmelzpunkt mit Glukosazon ergab keine Depression.

U n t e r s u c h u n g d e s A g l u k o n s .

Das Aglukon, das nach vorhergegangener Hydrolyse mehrmals aus einer Mischung von Alkohol und 2 *n*-Salzsäure umkristallisiert worden war, besaß ebenfalls eine dunkelrote Farbe und eine tonnenförmig zersplitterte Kristallstruktur. In Wasser und Salzsäure von 5—20% war es schwer löslich, ferner in Essigester und Jodwasserstoffsäure, in Methyl- und Äthylalkohol. In konzentrierten Säuren und in 0·1—1%iger Salzsäure hingegen leicht löslich.

Die rote Farbe der sauren Lösung schlug mit Alkali in Blau um. Mit Eisenchlorid gab die Farbstofflösung einen blauvioletten Farbumschlag, der bald verschwand und einer olivgrünen Färbung Platz machte.

Das Aglukon verlor im Exsikkator 5·44% seines Gewichtes, im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd keine weitere Abnahme. Zur Analyse verwendeten wir ein im Hochvakuum bei 70—80° getrocknetes Produkt, das sehr hygroskopisch war.

Gef.:	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$
C 56·45	55·82	—
H 3·39	3·44	—
Cl 9·86	—	10·15
H ₂ O 5·44	—	5·29

Analyse und Farbreaktion sprachen sehr für Zyanidin. Den endgültigen Beweis dafür konnten wir durch den im folgenden besprochenen Abbau erbringen.

K a l i s c h m e l z e .

Unser bisheriges Studium am Mohnfarbstoff ließ keinen Zweifel mehr darüber, daß wir es mit einem Anthozyan zu tun haben. Die rote Färbung in saurer, die blaue in alkalischer Lösung sprachen sehr für das Vorliegen von Zyanidin. Es war daher zur Konstitutionsermittlung dieser Verbindung der bei Anthozyanen so erfolgreich durchgeführte alkalische Abbau für uns der gegebene Weg. Die mit kleinen Mengen durchgeführten Vorversuche ließen nach der Kalischmelze kristallinisch faßbare Abbauprodukte erkennen. Insgesamt wurden drei Schmelzen in Chargen von je 0·5 *g* ausgeführt. Die ersten zwei unter energischen Bedingungen ausgeführten ergaben einen sauren Bestandteil neben wenig eines phenolischen Anteiles. Die dritte Schmelze

wurde unter schonenderen Bedingungen durchgeführt und ergab neben der Säure eine bessere Ausbeute an Phenol.

Die Aufarbeitung der Schmelzen erfolgte durch Ansäuern und erschöpfende Ätherextraktion. Nach Entfernung des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert sublimiert, wobei eine Fraktion zwischen 130—150° und eine zweite von 180° an überging. Die niedrigere Fraktion wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol und neuerliches Sublimieren rein dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 198—199°. Mit Bleiazetat gab die Verbindung eine weiße Fällung, mit Eisenchlorid eine charakteristische Grünfärbung. In Benzol war sie schwer, in Wasser und Äther leicht löslich. Die Analyse ließ auf eine Dioxybenzoesäure schließen. Da die oben geschilderten Reaktionen sowie der Schmelzpunkt sehr für Protokatechusäure sprachen, so wurde mit einer synthetischen Protokatechusäure der Mischschmelzpunkt ausgeführt, der keine Depression ergab.

Das zweite bei 180° sublimierte Produkt wurde in Äther aufgenommen und zur vollständigen Abtrennung der Säure mit wässriger Bikarbonatlösung mehrfach ausgeschüttelt. Nach neuerlichem Sublimieren und Umkristallisieren aus Wasser konnte das Produkt mit seinem Schmelzpunkt von 218° sowie auf Grund der mit ihm durchgeführten Analyse leicht als Phlorogluzin identifiziert werden. Ein mit Phlorogluzin anderer Herkunft vorgenommener Mischschmelzpunkt gab ebenfalls den Wert von 218°.

In Zusammenfassung unserer Versuchsergebnisse können wir sagen, daß der Farbstoff des wilden Klatschmohns ein Gemisch zweier Glukoside ist. Die Trennung dieser beiden gelang auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in Alkohol. Das in diesem Lösungsmittel leicht lösliche Glukosid konnte als ein Anthozyanidin erwiesen werden, das mit zwei Hexoseresten glukosidisch verknüpft ist. Die Anwesenheit der zwei Hexosen wurde nach der Methode von BERTRAND und durch Gärversuche bestätigt. Die Farbstoffkomponente wurde auf Grund ihrer Farb-reaktion sowie durch den alkalischen Abbau, der zur Protokatechusäure und Phlorogluzin führte, als Zyanidin erkannt.

Experimenteller Teil.

4 kg Mohnblüten wurden von Stengeln und Staubgefäßen befreit, hierauf in einem großen Filtrierstutzen mit 7 l Eisessig

überschichtet und 60 Stunden stehen gelassen. Dann wurde mit Hilfe einer Filterpresse der Eisessigauszug möglichst vollständig von der Blütenmasse getrennt. Das Filtrat wurde nun nach Zusatz von 70 cm^3 10%iger methylalkoholischer Salzsäure mit 14 l Äther gefällt. Der schwer filtrierbare und noch sehr unreine Niederschlag wurde durch Lösen in 250 cm^3 Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol von den verunreinigenden Zuckern und alkoholunlöslichen Bestandteilen befreit. Der schleimige Rückstand enthielt außer den oben genannten Verunreinigungen auch etwas von dem dunkleren Farbstoffe. Wir wuschen nun mehrmals mit angesäuertem Alkohol, 423 cm^3 , nach. Die Waschflüssigkeit enthielt neben geringen Mengen des lichterem in der Hauptsache den dunkleren Farbstoff. Diese Waschflüssigkeit arbeiteten wir von der Hauptmenge getrennt auf. Das Filtrat der Alkohol-fällung — Hauptmenge — versetzten wir jetzt mit 250 cm^3 10%iger alkoholischer Salzsäure und fällten durch Zugabe des dreifachen Volumens an Äther den gesamten Farbstoff als ein sirupöses Gemisch aus. In der Folge zogen wir diesen Syrup zweimal mit je 884 cm^3 absoluten Alkohols aus, der 3%ige Salzsäure enthielt. Im Verlaufe dieser Operation erhärtete der Rückstand zu einer bröckeligen Masse. Der alkoholische Extrakt enthielt nun den roten Farbstoff, während der dunklere Farbstoff als alkoholunlöslicher Anteil zurückblieb.

Der rote Farbstoff aus den vereinigten zwei alkoholischen Auszügen wurde nun mittels der dreifachen Menge Äther neuerdings niedergeschlagen. Zu der noch feuchten Fällung fügten wir jetzt 500 cm^3 3%iger alkoholischer Salzsäure zu und ließen das Gemisch 3—4 Tage stehen. Der Farbstoff ging zum Teil in Lösung und fiel nach einiger Zeit in Form einer schwammigen Masse wieder aus.

Nun wurde von der Mutterlauge abgegossen und unser Farbstoff in 77 cm^3 0.3%iger wässriger Salzsäure gelöst und mit 1078 cm^3 Eisessig fraktioniert gefällt. Der allmählich über Nacht entstandene Niederschlag war dunkel gefärbt und erfüllte die Flüssigkeit in Gestalt feiner Flocken, die sich bei längerem Stehen zusammenballten und leichter filtrierbar wurden.

Die auf gehärtetem Filter abgesaugte Fällung wuschen wir mit Eisessig und hierauf mit absolutem Äther, um ein Zerfließen der in diesem Zustande noch feuchtigkeitsempfindlichen Substanz zu vermeiden.

Die aus der Mutterlauge durch Äther gewonnenen, weniger reinen Partien wurden zur weiteren Reinigung in 3%iger alkoholischer Salzsäure gelöst und über Nacht im Ätherexsikkator niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wurde jetzt zweimal aus 0·1%iger wässriger Salzsäure mit Eisessig umgefällt.

Diese gereinigten Eisessigmutterlaugeprodukte zusammen mit der ersten Eisessigfällung ergaben eine Ausbeute von 7·82 *g* exsikkatortrockener Substanz.

Ein Teil davon wurde noch viermal aus 0·1%iger wässriger Salzsäure und viel Eisessig umgefällt, im Hochvakuum bei 90° getrocknet und so zur Analyse gebracht.

4·906 *mg* Substanz gaben 9·125 *mg* CO₂ und 1·985 *mg* H₂O

0·1005 *g* „ „ 0·0178 *AgCl*.

Ber. für C₂₇H₃₁O₁₆Cl: C 50·10, H 4·83, Cl 5·48%.

Gef.: C 50·73, H 4·53, Cl 4·40%.

An dieser Stelle sei noch kurz erwähnt, daß der alkoholunlösliche Farbstoff in hohem Grade durch mineralische Beimengungen verunreinigt war. Über diese zweite Farbstoffkomponente soll in einer späteren Arbeit Mitteilung gemacht werden.

Glukosidspaltung.

Zur Hydrolyse des Glukosides wurden 0·5 *g* in 20 *cm*³ 20%iger Salzsäure gelöst und 2½ Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Aglukon nahezu quantitativ aus.

Die Hauptmenge aber wurde in der Kälte hydrolysiert. Zu diesem Zweck lösten wir 1 *g* Substanz in 6·5 *cm*³ konzentrierter Salzsäure und ließen über Nacht stehen. Dann wurde mit Wasser auf eine Salzsäurekonzentration von 12% verdünnt und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Eisessig angerieben und neuerlich filtriert.

Das Aglukon wurde weiterhin aus Alkohol und der doppelten Menge 2 *n*-Salzsäure umkristallisiert, in dem je 1 *g* Substanz in 100 *cm*³ siedendem Alkohol gelöst und nach Filtration mit 200 *cm*³ 2 *n*-Salzsäure versetzt wurde.

Bestimmung des Zuckers.

1. Nach BERTRAND. 0·1323 *g* Glukosid wurden in 10 *cm*³ 4%iger Schwefelsäure 2 Stunden lang unter Rückflußkühlung hydrolysiert und das alkalisch gemachte Filtrat mit 40 *cm*³ Feh-

lingscher Lösung versetzt und während 3 Minuten zu schwachem Sieden erhitzt. Das Kupferoxydul, welches wir über Nacht absetzen ließen, wurde gravimetrisch bestimmt. Es wurden 0·1063 g Kupferoxydul entsprechend 42·56% Zucker gefunden. Ein zweiter Versuch ergab folgende Werte:

0·1602 g Glukosid gaben 0·1093 g Kupferoxydul, das sind 43·05% Zucker.
Ber. für $2 C_6H_{12}O_6$: 55·70%.

2. Durch Vergärung. Auch hiefür wurde das Glukosid mit 4%iger Schwefelsäure hydrolysiert, das Filtrat mit Bariumkarbonat neutralisiert, zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach Entfernung des Alkohols nahmen wir den Zucker mit Wasser auf, füllten die Lösung in einen 10 cm^3 fassenden Meßkolben und fügten bis zur Marke Wasser zu. Hierauf wurde 1 cm^3 dieser Zuckerlösung herauspipettiert und im Lohnsteinschen Apparat mit gewöhnlicher Bäckerhefe vergoren.

0·2172 g Glukosid lieferten 0·1170 g Zucker, das sind 53·87%.
0·2172 g „ „ 0·1162 g „ „ „ 53·50%.
Ber. für $2 C_6H_{12}O_6$: 55·7%.

Während der Dauer der Vergärung wurde die Temperatur auf 38° gehalten.

Das fünfmal aus Alkohol-Salzsäure umkristallisierte Aglukon verlor im Exsikkator 5·44% seines Gewichtes, im Hochvakuum, über Phosphorpentoxyd bei 97° getrocknet, keine Änderung seines Gewichtes.

Gef.:	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl$	Ber. für $C_{15}H_{11}O_6Cl \cdot H_2O$
C 56·45	55·82	—
H 3·39	3·44	—
Cl 9·86	—	10·15
H ₂ O 5·44	—	5·29

Kalischmelzen.

0·5 g hydrolysierter Farbstoff wurden in eine auf 100° vorgewärmte Lösung von 8 g Ätzkali in 3 cm^3 Wasser eingetragen und im Wasserstoffstrom rasch auf 220° erhitzt und durch 3 Minuten

auf dieser Temperatur gehalten. Bei zirka 200° tritt lebhaftes Aufschäumen und Entfärbung der Masse ein. Die Schmelze wurde rasch abgekühlt und dann mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion angesäuert. Die angesäuerte Lösung wurde nun mit Äther gründlich ausgeschüttelt und weiterhin im Extraktionsapparat tagelang mit Äther behandelt. Nach Entfernung des Äthers sublimierten wir den Rückstand im Vakuum. Ein weißes kristallinisch aussehendes Produkt ging von 130—150° über. Bei 180° trat ein zweites Sublimat, allerdings in ganz untergeordneter Menge, auf.

Den bis 150° übergehenden Körper lösten wir mit Äther aus dem Sublimationsröhrchen heraus. Er war in Wasser leicht, in siedendem Benzol aber schwer löslich. Mit Bleiazetat gab er eine weiße Fällung und mit Eisenchlorid eine charakteristische Grünfärbung. Diese Eigenschaften, sein Schmelzpunkt von 198 bis 199° sowie seine Analysenwerte

3·670 mg Substanz gaben 6·527 mg CO₂, 1·590 mg H₂O.

Ber. für C₇H₆O₄: C 48·80, H 4·70%.

Gef.: C 48·51, H 4·85%.

wiesen auf Protokatechusäure. Ein Mischschmelzpunkt mit dieser Säure von der Firma „Merck“ ergab tatsächlich keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine zweite Kalischmelze wurde mit 70%iger Kalilauge ausgeführt. Diese gab uns eine bessere Ausbeute an Phenol. 0·5 g wurden in auf 100° angewärmte 70%ige Kalilauge eingetragen und bei einer Temperatur von 180° abgebaut. Die Dauer des Versuches betrug 8 Minuten. Die im Extraktionsapparat möglichst vollständig ausgezogenen Spaltprodukte wurden nach vorhergehendem Abdestillieren des Äthers ebenfalls fraktioniert sublimiert. Es traten wieder zwei Fraktionen auf; diesmal aber erzielten wir eine bessere Ausbeute an phenolischem Anteil. Das Phenol lösten wir mit Äther aus dem Sublimationsrohr und schüttelten die ätherische Lösung mit wenigen Kubikzentimetern einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung aus. Die Braunfärbung der Bikarbonatlösung zeigte das spurenweise Vorhandensein von sauren Spaltprodukten an. Nun wurde der Äther abermals abgedampft und neuerlich sublimiert. Endlich wurde es zur vollständigen Reinigung noch aus Wasser umkristallisiert. Es schmolz bei 218°.

Eisenchloridreaktion, Schmelzpunkt und Kristallform ließen den Schluß zu, daß Phlorogluzin die phenolische Komponente bilde. Ein Mischschmelzpunkt mit präparativ hergestelltem Phlorogluzin wies keine Depression auf.

3·510 *mg* Substanz gaben 5·743 *mg* CO₂, 2·173 *mg* H₂O.

Ber. für C₆H₆O₃·2H₂O: C 44·42, H 6·22%.

Gef.: 44·62, 6·32%.
